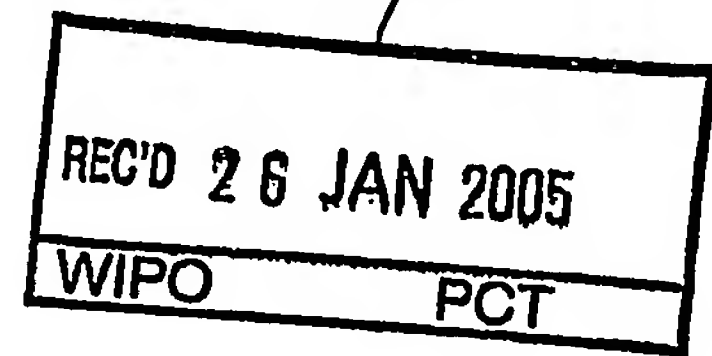


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EPC/13984

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 57 486.7

**Anmeldetag:**

09. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:**BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:**Copolymere auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat  
und deren Verwendung**IPC:**

C 08 F, A 61 K, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 14. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Schmidt C.

**BEST AVAILABLE COPY**

## Copolymere auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat und deren Verwendung

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere, die tert.-Butyl(meth)acrylat, wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung und Acrylsäure einpolymerisiert enthalten, kosmetische und pharmazeutische Mittel, die wenigstens ein solches Copolymer enthalten sowie die Verwendung dieser Copolymere.
- 10 Polymere mit filmbildenden Eigenschaften haben vielfältige Anwendungen im Bereich der Pharmazie und Kosmetik gefunden. In der Pharmazie dienen sie beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Bindemittel für feste Arzneiformen. In der Kosmetik werden Polymere mit filmbildenden Eigenschaften u. a. zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Sie dienen beispielsweise als Conditioner dazu, die Trocken- und Nasskämmbarkeit, das Anfassgefühl, den Glanz und die Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen.
- 15 Anforderungen, die an filmbildende Polymere für einen Einsatz als Festigerharze gestellt werden, sind z. B. eine starke Festigung (auch bei hoher Luftfeuchtigkeit), Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung und ein angenehmer Griff des damit behandelten Haares. Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. So besteht ein Bedarf an filmbildenden Polymeren für haarkosmetischen Mittel, die zur Bildung im Wesentlichen glatter, klebfreier Filme befähigt sind, eine gute Festigungswirkung aufweisen und dem Haar gleichzeitig gute sensorisch erfassbare Eigenschaften, wie Elastizität und einen angenehmen Griff, verleihen. Sollen diese Polymere in Haarsprayformulierungen eingesetzt werden, so ist zudem eine gute Treibgasverträglichkeit, die Eignung für einen Einsatz in Low-VOC-Formulierungen (VOC = Volatile Organic Compounds), eine gute Versprühbarkeit, eine gute Löslichkeit in Wasser oder wässrig/alkoholischen Lösungsmittelgemischen und eine gute Auswaschbarkeit erwünscht.
- 20
- 25
- 30 Es ist bekannt, Polymere auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat in Haarkosmetika einzusetzen. So beschreibt die DE-A-32 27 334 (EP-A-0 100 890) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von a) mindestens einem  $C_2$ - $C_{20}$ -(Meth)acrylsäurealkylester, z. B. tert.-Butyl(meth)acrylat, b) mindestens einem wasserlöslichen stickstoffhaltigen Monomer, z. B. einem N-Vinylactam, c) wenigstens einem Monomer mit kationischen Gruppen und d) wenigstens einer radikalisch polymerisierbaren Carbonsäure erhältlich sind.
- 35
- 40 Die DE-A-36 27 970 und die DE-A-40 31 912 beschreiben Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Verwendung in Haarbehandlungsmitteln.

## 2

Die DE-A-43 14 305 beschreibt ein Haarfestigungsmittel, das als Filmbildner ein Copolymerisat auf Basis von tert.-Butylacrylat oder tert.-Butyl(meth)acrylat, Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie einem radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, welches ein Homopolymerisat mit einer Glastemperatur  $< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert, enthält.

5

Die DE-A-100 08 263 beschreibt ein kosmetisches Mittel, das wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer enthält, welches höchstens 50 Gew.-% wenigstens eines tert.-Butylesters und/oder N-tert.-Butylamids einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure sowie wenigstens ein N-Vinylamid und/oder Vinylactam und wenigstens eine polymerisierbare Verbindung mit einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe einpolymerisiert enthält.

10

Die WO 01/62809 beschreibt ein kosmetisches Mittel, das wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer enthält, das

15

a) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Monomers mit einer tert.-Butylgruppe,

b) 25 bis 90 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylamids und/oder N-Vinylactams,

20

c) 0,5 bis 30 Gew.-% wenigstens einer Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül, und

25

d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens einer weiteren  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindung, wobei es sich um Verbindungen mit mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe pro Molekül handeln kann,

eingebaut enthält.

30

Es ist bekannt, Copolymere auf Basis von N-Alkyl(meth)acrylamiden in kosmetischen Mitteln einzusetzen. Die US 3,927,199 beschreibt eine Haarfestigerzusammensetzung, die ein filmbildendes Binderharz auf Basis eines Copolymers enthält, das 1) N-Alkylacrylamide oder Methacrylamide, 2) säuregruppenhaltige Monomere und 3) wenigstens ein weiteres Comonomer einpolymerisiert enthält.

35

Die EP-A-0 062 002 beschreibt eine Haarfixierungszubereitung, die ein Terpolymer aus einem N-Alkyl(meth)acrylamid, einen  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylester oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure und Acrylsäure der Methacrylsäure enthalten. Terpolymere auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat sind nicht offenbart.

40

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 61 750.3 beschreibt ein ampholytisches Copolymer, das durch radikalische Copolymerisation von

## 3

- a) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit mindestens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe,
- b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe,
- c) wenigstens einer ungesättigten amidgruppenhaltigen Verbindung

sowie gegebenenfalls weiterer Comonomere erhältlich sind. Beschrieben sind weiterhin Polyelektrolyt-Komplexe, die ein solches ampholytisches Copolymer enthalten sowie kosmetisch oder pharmazeutische Mittel auf Basis dieser ampholytischen Copolymeren und Polyelektrolyt-Komplexe.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 102 37 378.7 beschreibt die Verwendung von Polymeren, die erhältlich sind durch

- (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus
- (a) wenigstens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren,
- (b) gegebenenfalls einem wasserlöslichen Monomeren,
- (c) gegebenenfalls einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
- (d) wenigstens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen, und
- (e) wenigstens einem Regler,
- (ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird,

in haarkosmetischen Zubereitungen.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 103 31 865.8 beschreibt eine wässrige Polymerdispersion Pd), die erhältlich ist durch radikalische Polymerisation eines Monomergemischs M), enthaltend

- a) wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei

5  $R^2$  für eine Gruppe der Formel  $CH_2=CR^4-$  steht und  $R^1$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder  $R^1$  und  $R^3$  gemeinsam mit der Amidgruppe, an die sie gebunden sind, für ein Lactam mit 5 bis 8 Ringatomen stehen,

10 b) wenigstens eine radikalisch polymerisierbare vernetzende Verbindung mit wenigstens zwei  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,

c) wenigstens eine Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und mindestens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül,

15 in einem wässrigen Medium in Gegenwart wenigstens eines polymeren anionischen Dispergiermittels D). Sie eignen sich als Konditioniermittel für kosmetische Zubereitungen, insbesondere Shampoos.

20 Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 102 37 378.7 beschreibt ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, das wenigstens einen Polyelektrolyt-Komplex umfasst, der als Komponente A1) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und als Komponente A2) wenigstens ein säuregruppenhaltiges Polymer enthält.

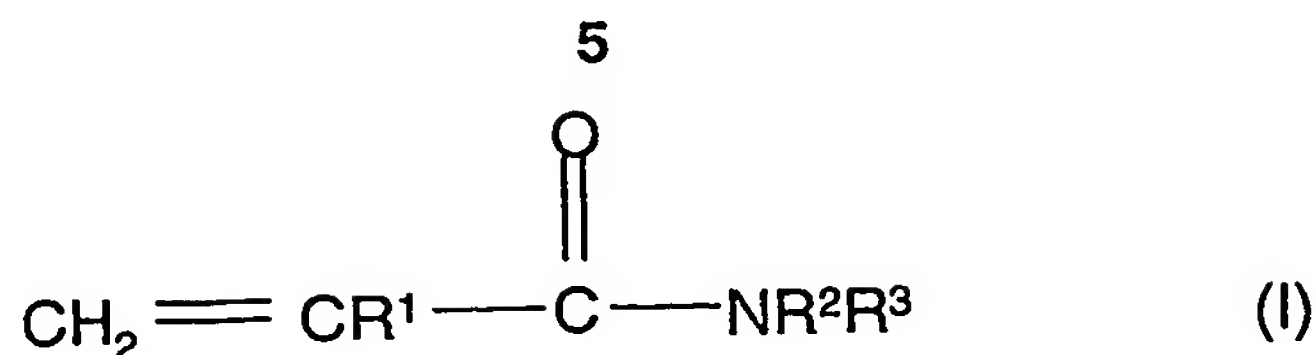
30 Trotz umfangreicher Bemühungen besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei den aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren zur Erzeugung von Haarsprayformulierungen mit einem geringen VOC-Wert, guten rheologischen Eigenschaften und einer guten Sprühbarkeit sowie bei gleichzeitig starker Festigung (auch bei hoher Luftfeuchtigkeit).

35 Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich für die zuvor genannten Anforderungen besonders Copolymere eignen, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation eines Monomergemischs, enthaltend

a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,

40 b) wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I





worin

5 R<sup>1</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch für einen 4- bis 7-gliedrigen Heterocyclus stehen können,

10

mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> höchstens 4 beträgt, und

c) Acrylsäure.

15

Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können, teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

20

Unter wasserlöslichen Monomeren und Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Monomere und Polymere verstanden, die sich zu mindestens 1 g/l bei 20 °C in Wasser lösen. Unter wasserdispergierbaren Monomeren und Polymeren werden Monomere und Polymere verstanden, die unter Anwendung von Scherkräften, beispielsweise durch Rühren, in dispergierbare Partikel zerfallen. Hydrophile Monomere sind vorzugsweise wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar. Die erfindungsgemäßen Copolymere sind im Allgemeinen wasserlöslich.

25

30

Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich in besonders vorteilhafter Weise für einen Einsatz in kosmetischen Mitteln, insbesondere in Haarbehandlungsmitteln. Sie dienen bevorzugt zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung. Vorteilhafterweise zeichnen sie sich zudem sowohl durch eine gute Treibgasverträglichkeit, als auch eine gute Löslichkeit in Wasser oder wässrig/alkoholischen Lösungsmittelgemischen aus. Sie lassen sich somit sowohl zu hoch treibgashaltigen Haarsprays (VOC mindestens 85 Gew.-%) als auch zu Formulierungen mit geringen VOC-

35

Werten (im Allgemeinen nicht mehr als 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels) formulieren. Dabei zeichnen sich die Haarsprayformulierungen in jedem Fall durch eine sehr gute Sprühbarkeit aus.

Monomer a)

40

## 6

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten als Komponente a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat einpolymerisiert. Vorzugsweise wird tert.-Butylmethacrylat nicht alleine als Komponente a) eingesetzt. Bevorzugt sind daher Copolymere, wobei die Komponente a) tert.-Butylacrylat umfasst oder daraus besteht.

5

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung a) einpolymerisiert.

## 10 Monomer b)

Als Komponente b) enthalten die Copolymere wenigstens ein Amid einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure der allgemeinen Formel I einpolymerisiert. Bevorzugt stehen in den Verbindungen der allgemeinen Formel I die Reste  $R^2$  und  $R^3$  beide für H oder steht einer der Reste  $R^2$  und  $R^3$  für H und der andere für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

15

Vorzugsweise leiten sich die Amide der allgemeinen Formel I von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure als  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäure ab.

Vorzugsweise ist die Komponente b) ausgewählt unter Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)acrylamid, N-(sek.-Butyl)acrylamid, N-(tert.-Butyl)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Acryloylmorpholin, N-Acryloylpiperazin, N-(Meth)acryloylpyrrolidin und Mischungen davon.

20

Bevorzugt umfasst die Komponente b) Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid oder besteht aus einer dieser Komponenten oder aus einem Gemisch von Methacrylsäureamid und N-(tert.-Butyl)acrylamid.

25

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung der Komponente b) einpolymerisiert.

## 30 Monomer c)

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, Acrylsäure (= Monomer c)) einpolymerisiert.

35

Zur Herstellung der Copolymere kann die Acrylsäure c) in teilweise oder vollständig deprotonierter Form eingesetzt werden. Dann leiten sich deren Gegenionen vorzugs-

weise von Basen ab, wie sie im Folgenden zur Einstellung des pH-Werts bei der Polymerisation oder der erhaltenen Polymerisate beschrieben werden.

5 In einer speziellen Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen Copolymere nur aus Monomereinheiten der zuvor genannten Monomere a), b) und c). In weiteren Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere zusätzliche Monomere einpolymerisiert. Geeignete zusätzliche Monomere werden im Folgenden aufgeführt.

10 Monomer d)

10

15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer zusätzlich Methacrylsäure (= Monomer d)) einpolymerisiert. Bevorzugt enthalten die Copolymere dann bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere Methacrylsäure einpolymerisiert. Wenn Methacrylsäure zur Polymerisation eingesetzt wird, dann vorzugsweise in einer Menge von mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%.

15

20 Monomer e)

20

Die erfindungsgemäßen Copolymere können zusätzlich wenigstens eine Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und wenigstens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül einpolymerisiert enthalten.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den kationogenen bzw. kationischen Gruppen der Komponente e) um stickstoffhaltige Gruppen, wie primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quaternäre Ammoniumgruppen. Vorzugsweise handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Gruppen um tertiäre Aminogruppen. Bevorzugt werden die Verbindungen e) in nicht geladener Form zur Polymerisation eingesetzt. Geeignet ist jedoch auch ein Einsatz in geladener Form. Geladene kationische Gruppen lassen sich z. B. aus den Aminstickstoffen durch Protonierung, z. B. mit einwertigen oder mehrwertigen Carbonsäuren, wie Milchsäure oder Weinsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure erzeugen.

30

35

Vorzugsweise ist die Komponente e) ausgewählt ist unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff mono- oder dialkyliert sein können, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N,N-Diallylamin, N,N-Diallyl-N-alkylaminen und deren Derivaten, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, vinyl- und allylsubstituierten heteroaromatischen Verbindungen und Mischungen davon.

40



## 8

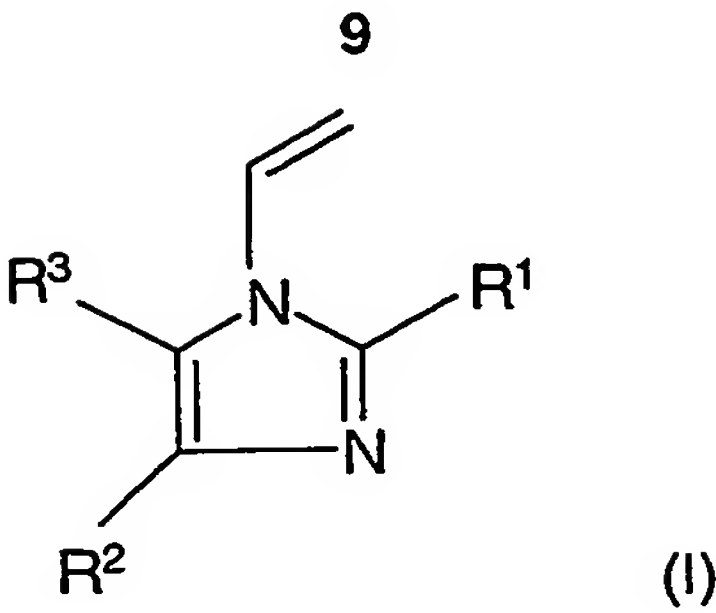
Geeignet als Verbindungen e) sind die Ester von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen. Bevorzugte Aminoalkohole sind  $C_2$ - $C_{12}$ -Aminoalkohole, welche am Aminstickstoff  $C_1$ - $C_8$ -mono- oder -dialkyliert sind. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Besonders bevorzugt als Verbindungen c2) sind N-Methylaminoethyl(meth)acrylat, N-Ethylaminoethyl(meth)acrylat, N-(n-Propyl)aminoethyl(meth)acrylat, N-(n-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat, N-(tert.-Butyl)aminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat. Insbesondere werden als Verbindung e) N-(tert.-Butyl)aminoethylacrylat und N-(tert.-Butyl)aminoethylmethacrylat eingesetzt.

Geeignete Monomere e) sind weiterhin die Amide der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Bevorzugt sind Diamine, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Bevorzugt werden als Monomere e) N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid und N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]-methacrylamid eingesetzt. Besonders bevorzugt werden N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid und/oder N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid eingesetzt.

Geeignete Monomere e) sind weiterhin N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine und deren Säureadditionssalze. Alkyl steht dabei vorzugsweise für  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl. Bevorzugt ist z. B. N,N-Diallyl-N-methylamin.

Geeignete Monomere e) sind weiterhin vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazol-Derivate, z. B. N-Vinyl-2-methylimidazol, vinyl- und allylsubstituierte heteroaromatische Verbindungen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die Salze davon.

Geeignete Monomere e) sind auch N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (I), worin  $R^1$  bis  $R^3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht



Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

5

Tabelle 1

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

Me = Methyl  
Ph = Phenyl

10

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Komponente e) ausgewählt unter N-(tert.-Butylamino)ethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl](meth)acrylamid, Vinylimidazol und Mischungen davon.

15

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf

das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens ein Monomer e) einpolymerisiert. Wenn ein Monomer e) eingesetzt wird, dann vorzugsweise in einer Menge von mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-%.

5

Monomer f)

10

Die erfindungsgemäßen Copolymere können zusätzlich wenigstens ein von den Komponenten a) bis e) verschiedenes, damit copolymerisierbares Monomer f) einpolymerisiert enthalten.

15

Vorzugsweise ist die Komponente f) ausgewählt unter von Komponente a) verschiedenen Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkanolen und  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkandiolen, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_2$ - $C_{30}$ -Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N-Vinyllactamen, N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, von Komponente b) verschiedenen primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden,  $C_1$ - $C_8$ -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon.

20

25

Als Monomere f) geeignete N-Vinyllactame sind unsubstituierte N-Vinyllactame und N-Vinyllactamderivate, die z. B. einen oder mehrere  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc., aufweisen können. Dazu zählen z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc. In einer bevorzugten Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere keine N-Vinyllactame einpolymerisiert.

30

35

Als Monomere f) geeignete N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid. In einer bevorzugten Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere keine N-Vinylamidverbindungen einpolymerisiert.

40

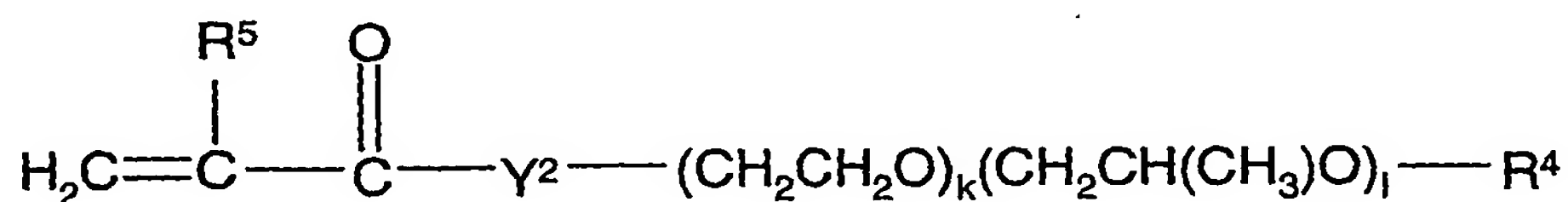
Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat,

4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, 2-Hydroxyethylethacrylamid, 2-Hydroxypropylacrylamid, 2-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxypropylacrylamid, 3-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxybutylacrylamid, 3-Hydroxybutylmethacrylamid, 4-Hydroxybutylacrylamid, 4-Hydroxybutylmethacrylamid, 6-Hydroxyhexylacrylamid, 6-Hydroxyhexylmethacrylamid, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylamid und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylamid.

Geeignete Monomere f) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymere. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere.

Bevorzugt als Komponente f) sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II



(II)

30 worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

35 k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

$\text{R}^4$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl steht,

40  $\text{R}^5$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

$Y^2$  für O oder  $NR^6$  steht, wobei  $R^6$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl steht,

5 Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht  $R^5$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

10

Vorzugsweise steht  $R^4$  in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

15

Vorzugsweise steht  $Y^2$  in der Formel II für O oder NH.

20

Geeignete Polyetheracrylate f) sind z. B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol  $R^4$ -OH hergestellt werden. Die Alkylendioxyde können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate e) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

25

30

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, 2-Pentyl(meth)acrylat, 3-Pentyl(meth)acrylat, Isopentylacrylat, Neopentylacrylat, Ethylethacrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sek.-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon. Bevorzugte Monomere e) sind die Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkanolen.

35

40

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin N-(n-Butyl)methacrylamid, N-(sek.-Butyl)methacrylamid, N-(tert.-Butyl)methacrylamid, N-(n-Pentyl)(meth)acrylamid, N-(n-Hexyl)(meth)acrylamid, N-(n-Heptyl)(meth)acrylamid, N-(n-Octyl)(meth)acrylamid,



## 13

- N-(tert.-Octyl)(meth)acrylamid N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid,  
N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid,  
N-(n-Decyl)(meth)acrylamid, N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid,  
N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid,  
5 N-Palmityl(meth)acrylamid, N-Heptadecyl(meth)acrylamid,  
N-Nonadecyl(meth)acrylamid, N-Arachinyl(meth)acrylamid,  
N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignocerenyl(meth)acrylamid,  
N-Cerotinyl(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid,  
N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid,  
10 N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid, N-Lauryl(meth)acrylamid.

Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Mischungen davon.

- 15 Geeignete zusätzliche Monomere f) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

- 20 Die zuvor genannten zusätzlichen Monomere f) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

- 25 Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines Monomers f) einpolymerisiert. Wenn ein Monomer f) eingesetzt wird, dann vorzugsweise in einer Menge von mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und insbesondere wenigstens 5 Gew.-%.

Vernetzer g)

- 30 Die erfindungsgemäßen Copolymere können gewünschtenfalls wenigstens einen Vernetzer, d. h. eine Verbindung mit zwei oder mehr als zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten.

- 35 Vorzugsweise werden Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, verwendet.

- 40 Geeignete Vernetzer g) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

- Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden.
- Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

- Weitere geeignete Vernetzer g) sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Bernsteinsäure.

- Weitere geeignete Vernetzer g) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Weitere geeignete Vernetzer g) sind Urethandiacrylate und Urethanpolyacrylate, wie sie z. B. unter der Bezeichnung Laromer® kommerziell erhältlich sind.

- Geeignet als Vernetzer g) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z. B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien,

## 15

4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

- Als Vernetzer g) sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer g) geeignet.

- Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidien, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

- Weitere geeignete Vernetzer g) sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen g) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer g) eingesetzt.

- Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer g) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

- Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer g) sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetztem Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Bevorzugt sind Copolymere, die

- 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung a),

## 16

- 3 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung b),
- 5 - 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, Acrylsäure c),
- 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, Methacrylsäure d),
- 10 - 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung e),
- 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung f),
- 15 - 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, wenigstens eines Vernetzers g),

einpolymerisiert enthalten.

20

Eine bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid, und
- 25 - Acrylsäure

bestehen.

30

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure und
- 35 - Methacrylsäure

bestehen.

40

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- N-Acryloylmorpholin oder N,N-Dimethylacrylamid und
- Acrylsäure

bestehen.

5 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- N-Acryloylmorpholin oder N,N-Dimethylacrylamid und
- 10 - Acrylsäure

bestehen.

15 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- N-Acryloylmorpholin oder N,N-Dimethylacrylamid,
- 20 - Acrylsäure und
- Methacrylsäure

bestehen.

25 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid),
- 30 - N-Vinylpyrrolidon und
- Acrylsäure

bestehen.

35 Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid),
- 40 - N-Vinylpyrrolidon;
- Acrylsäure und
- Methacrylsäure

bestehen.



Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- 5
- tert.-Butylacrylat,
  - tert.-Butylmethacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid), und
  - Acrylsäure

10 bestehen.

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

- 15
- tert.-Butylacrylat,
  - tert.-Butylmethacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid),
  - Acrylsäure und
  - Methacrylsäure

20

bestehen.

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

25

- tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid,
- Acrylsäure und
- N-(tert.-Butyl)aminoethylacrylat oder N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

30

bestehen.

Eine weitere bevorzugte Ausführung sind Copolymere, die aus Wiederholungseinheiten von

35

- tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid,
- Acrylsäure,
- Methacrylsäure und
- N-(tert.-Butyl)aminoethylacrylat oder N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

40

bestehen.

M/44296

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann z. B. durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Derartige Verfahren sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Bevorzugt ist die Herstellung durch Lösungspolymerisation.

Bevorzugte Lösemittel zur Polymerisation sind wässrige Lösungsmittel, wie Wasser und Gemische aus Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten bis etwa 3000, Glycerin und Dioxan. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch, beispielsweise in einem Wasser/Ethanol-Gemisch.

Die Polymerisation kann prinzipiell bei dem durch die eingesetzten Monomere resultierenden pH-Wert erfolgen. Wird zur Polymerisation wenigstens ein N-Vinylactam eingesetzt (= Komponente f)), so wird der pH-Wert des Polymerisationsmediums vorzugsweise auf einen Wert von 5 bis 8, bevorzugt 6 bis 7, eingestellt. Es ist vorteilhaft, den pH-Wert während der Polymerisation dann in diesem Bereich zu halten. Zur Einstellung des pH-Werts vor, während oder nach der Polymerisation eignen sich prinzipiell alle anorganischen oder organischen Basen (und gegebenenfalls Säuren), insbesondere solche, die außer einer etwaigen Salzbildung keine Reaktion mit den Monomeren eingehen. Geeignete Basen sind z. B. Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Triethylamin, sowie Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin oder 2-Amino-2-methylpropanol. Bevorzugt wird zur Einstellung des pH-Werts wenigstens ein tertiäres Amin, das insbesondere ausgewählt ist unter N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin und Mischungen davon, eingesetzt. Wird zur Polymerisation wenigstens ein N-Vinylactam eingesetzt (= Komponente f)), so wird der pH-Wert des Polymerisationsmediums vorzugsweise mit N,N-Dimethylethanolamin eingestellt.

Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 120 °C, besonders bevorzugt 40 bis 100 °C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.

Zur Copolymerisation können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoni-

umperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochloride (V50 von Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), oder 2,2'-Azobis(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxydisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat,  $H_2O_2/Cu^I$ .

15 Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z. B. Schwefelverbindungen, z. B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden. Ein bevorzugter Regler ist Cystein.

20 Zur Erzielung möglichst reiner Polymere mit geringem Restmonomergehalt kann sich an die Polymerisation (Hauptpolymerisation) ein Nachpolymerisationsschritt anschließen. Die Nachpolymerisation kann in Gegenwart desselben oder eines anderen Initiatorsystems wie die Hauptpolymerisation erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Nachpolymerisation mindestens bei der gleichen, vorzugsweise bei einer höheren Temperatur als die Hauptpolymerisation. Gewünschtenfalls kann der Reaktionsansatz im Anschluss an die Polymerisation oder zwischen dem ersten und dem zweiten Polymerisationsschritt einem Strippen mit Wasserdampf oder einer Wasserdampf-Destillation unterzogen werden.

30 Wird bei der Herstellung der Polymere ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden.

35 Die erhaltenen flüssigen Polymerzusammensetzungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren, wie z. B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung eingesetzt. Die so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lassen sich vorteilhafterweise durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut in eine wässrige Lösung bzw. Dispersion überführen. Pulverförmige Copolymere haben den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit und zeigen in der Regel eine geringere Neigung für Keimbefall. Dazu zählen ganz allgemein anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

Die zuvor beschriebenen Copolymere eignen sich hervorragend zur Herstellung kosmetischer und pharmazeutischer Mittel. Sie dienen dabei z. B. als polymere Filmbildner in Zubereitungen für die Körperpflege, was die Anwendung in kosmetischen Zubereitungen für keratinöse Oberflächen wie Haut, Haar, Nägel sowie auch Mundpflegepräparate beinhaltet. Sie sind universell in den verschiedensten kosmetischen Zubereitungen einsetzbar und einformulierbar und mit den üblichen Komponenten verträglich. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymere zur Herstellung haar-kosmetischer Mittel. Gegenüber üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren eignen sie sich vorteilhaft zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung (auch bei hoher Luftfeuchtigkeit). Die erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich zudem durch eine gute Treibgasverträglichkeit, eine gute Löslichkeit in Wasser oder wässrig/alkoholischen Lösungsmittelgemischen, die Eignung für einen Einsatz in Low-VOC-Formulierungen und eine gute Auswaschbarkeit aus. Zudem haben sie in der Regel auch gute konditionierende Eigenschaften, d. h. sie verbessern damit behandeltes Haar in seinen sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Haarsprayformulierungen auf Basis der erfindungsgemäßen Copolymere zeichnen sich durch gute rheologische Eigenschaften und eine gute Sprühbarkeit aus.

20 Kosmetisch akzeptabler Träger B)

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen einen kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Träger B) auf, der ausgewählt ist unter

- 25 i) Wasser,
  - ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, insbesondere Ethanol,
  - 30 iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
  - iv) von iii) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
  - 35 v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
  - vi) Fettsäuren,
  - vii) Fettalkoholen,
  - 40 viii) Treibgasen,
- und Mischungen davon.



Die erfindungsgemäßen Mittel weisen z. B. eine Öl- bzw. Fettkomponente B) auf, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen geringer Polarität, wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit mehr als 8 C-Atomen, wie Tetradecan, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; tierischen und pflanzlichen Ölen; Wachsen; Wachsestern; Vaseline; Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z. B. die Ester von C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Monoalkoholen mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäuren, wie Isopropylisostearat, n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat, iso-Propylpalmitat, Hexacosan-ylpalmitat, Octacosan-ylpalmitat, Triacontan-ylpalmitat, Dotriacontan-ylpalmitat, Tetratriacontan-ylpalmitat, Hexacosan-ylstearat, Octacosan-ylstearat, Triacontan-ylstearat, Dotriacontan-ylstearat, Tetratriacontan-ylstearat; Salicylaten, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Salicylaten, z. B. Octylsalicylat; Benzoatestern, wie C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosmetischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmonolaurat, Polyethylenglykolmonolaurat, C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylactaten, etc. und Mischungen davon.

15 Geeignete Siliconöle B) sind z. B. lineare Polydimethylsiloxane, Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen davon. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugte cyclische Siloxane weisen 20 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind z. B. unter der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

Bevorzugte Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind ausgewählt unter Paraffin und Paraffinölen; Vaseline; natürlichen Fetten und Ölen, wie Castoröl, Sojaöl, Erdnussöl, Olivenöl, 25 Sonnenblumenöl, Sesamöl, Avocadoöl, Kakaobutter, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Ricinusöl, Lebertran, Schweineschmalz, Walrat, Spermacetöl, Spermöl, Weizenkeimöl, Macadamianussöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl; Fettalkoholen, wie Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Cetylalkohol; Fettsäuren, wie Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und davon verschiedene gesättigten, ungesättigten und substituierten Fettsäuren; Wachsen, wie 30 Bienenwachs, Carnaubawachs, Candillawachs, Walrat sowie Mischungen der zuvor genannten Öl- bzw. Fettkomponenten.

Geeignete kosmetisch und pharmazeutisch verträgliche Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind in Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, 35 Verlag Hüthig, Heidelberg, S. 319 - 355 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Geeignete hydrophile Träger B) sind ausgewählt unter Wasser, 1-, 2- oder mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, n-Propanol, 40 iso-Propanol, Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, etc.

Bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln kann es sich um hautkosmetische, haarkosmetische, dermatologische, hygienische oder pharmazeutische Mittel handeln.



Aufgrund ihrer filmbildenden Eigenschaften eignen sich die zuvor beschriebenen Copolymere und Polyelektrolytkomplexe insbesondere als Zusatzstoffe für Haar- und Hautkosmetika.

- 5 Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Sprays, Gels, Schaums, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste vor. Gewünschtenfalls können auch Liposomen oder Mikrosphären eingesetzt werden.

- 10 Die erfindungsgemäßen kosmetisch oder pharmazeutisch aktiven Mittel können zusätzlich kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sowie Hilfsstoffe enthalten.

- 15 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein wie vorstehend definiertes Copolymer (= Komponent A), wenigstens einen wie vorstehend definierten Träger B) und wenigstens einen davon verschiedenen Bestandteil, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweisshydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.

- 20 Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide und deren Derivate, wie Xanthan-gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Cellulosederivate, z. B. Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Bevorzugt werden nichtionische Verdicker eingesetzt.

- 30 Geeignete kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sind z. B. färbende Wirkstoffe, Haut- und Haarpigmentierungsmittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Bleichmittel, Keratin-härtende Stoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, Lichtfilterwirkstoffe, Repellentwirkstoffe, hyperemisierend wirkende Stoffe, keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe, Antischuppenwirkstoffe, Antiphlogistika, keratinisierend wirkende Stoffe, antioxidativ bzw. als Radikalfänger aktive Wirkstoffe, hautbefeuchtende oder
- 35 -feuchthaltende Stoffe, rückfettende Wirkstoffe, antierythematös oder antiallergisch aktive Wirkstoffe und Mischungen davon.

- 40 Künstlich hautbräunende Wirkstoffe, die geeignet sind, die Haut ohne natürliche oder künstliche Bestrahlung mit UV-Strahlen zu bräunen, sind z. B. Dihydroxyaceton, Alloxan und Walnussschalenextrakt. Geeignete Keratin-härtende Stoffe sind in der Regel Wirkstoffe, wie sie auch in Antitranspirantien eingesetzt werden, wie z. B. Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumhydroxychlorid, Aluminiumlactat, etc. Antimikrobielle Wirkstoffe werden eingesetzt, um Mikroorganismen zu zerstören bzw. ihr Wachstum zu hemmen

und dienen somit sowohl als Konservierungsmittel als auch als desodorierend wirkender Stoff, welcher die Entstehung oder die Intensität von Körpergeruch vermindert. Dazu zählen z. B. übliche, dem Fachmann bekannte Konservierungsmittel, wie p-Hydroxybenzoesäureester, Imidazolidinyl-Harnstoff, Formaldehyd, Sorbinsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, etc. Derartige desodorierend wirkende Stoffe sind z. B. Zinkricinoleat, Triclosan, Undecylensäurealkylolamide, Citronensäuretriethylester, Chlorhexidin etc. Geeignete Lichtfilterwirkstoffe sind Stoffe, die UV-Strahlen im UV-B- und/oder UV-A-Bereich absorbieren. Geeignete UV-Filter sind z. B. 2,4,6-Triaryl-1,3,5-triazine, bei denen die Arylgruppen jeweils wenigstens einen Substituenten tragen können, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxy, Alkoxy, speziell Methoxy, Alkoxycarbonyl, speziell Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin p-Aminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Benzophenone, Campherderivate sowie UV-Strahlen abhaltende Pigmente, wie Titandioxid, Talkum und Zinkoxid. Geeignete Repellentwirkstoffe sind Verbindungen, die in der Lage sind, bestimmte Tiere, insbesondere Insekten, vom Menschen abzuhalten oder zu vertreiben. Dazu gehört z. B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, N,N-Diethyl-m-toluamid etc. Geeignete hyperemisierend wirkende Stoffe, welche die Durchblutung der Haut anregen, sind z. B. ätherische Öle, wie Latschenkiefer, Lavendel, Rosmarin, Wacholderbeer, Rosskastanienextrakt, Birkenblätterextrakt, Heublumenextrakt, Ethylacetat, Campher, Menthol, Pfefferminzöl, Rosmarinextrakt, Eukalyptusöl, etc. Geeignete keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe sind z. B. Salicylsäure, Kalziumthioglykolat, Thioglykolsäure und ihre Salze, Schwefel, etc. Geeignete Antischuppen-Wirkstoffe sind z. B. Schwefel, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelricinolpolyethoxylat, Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion, etc. Geeignete Antiphlogistika, die Hautreizungen entgegenwirken, sind z. B. Allantoin, Bisabolol, Dragosantol, Kamillenextrakt, Panthenol, etc.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können als kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirkstoff (wie auch gegebenenfalls als Hilfsstoff) wenigstens ein kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptables Polymer enthalten.

Als zusätzliche Polymere bevorzugte anionische Polymere sind beispielsweise Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Salze. Dazu zählen auch vernetzte Polymere der Acrylsäure, wie sie unter dem INCI-Namen Carbomer erhältlich sind. Derartige vernetzte Homopolymere der Acrylsäure sind beispielsweise kommerziell unter dem Namen Carbopol® von der Firma BF GOODRICH erhältlich. Bevorzugt sind auch hydrophob modifizierte vernetzte Polyacrylat Polymere, wie Carbopol® Ultrez 21 von der Firma Noveon.

Weitere Beispiele für geeignete zusätzliche anionische Polymere sind Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Polyetheracrylaten, wobei die Polyetherkette mit einem C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylrest terminiert ist. Da-

- zu zählen z. B. Acrylat/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Aculyne® von der Firma Rohm und Haas erhältlich sind. Besonders geeignete Polymere sind weiterhin Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luvimer® 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z. B. Luvimer® MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultra-
- 5 hold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z. B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, gegebenenfalls mit Alkohol umgesetzt, anionische Polysiloxane, z. B. carboxyfunktionelle, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luviskol® VBM), Copolymere von Acrylsäure und
- 10 Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z. B. C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester der Meth(acrylsäure), C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylester, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure. Beispiele für anionische Polymere sind weiterhin Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (National Starch) und Gafset® (GAF) im Handel sind und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich
- 15 beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Weitere geeignete Polymere sind das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer und Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-haltige Polyester.
- 20 Weiterhin umfasst die Gruppe der geeigneten anionischen Polymere beispielhaft Balance® CR (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance® 0/55 (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylate/Butyl-
- 25 VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylate Copolymer), Allianz® LT-120 (ISP; Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-
- 30 Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Malein-
- 35 säure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butyl-
- 40 aminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Advantage® LC55 und LC80 oder LC A und LC E, Advantage® Plus (ISP; VA/Butyl Maleate/Isobornyl Acrylate Copolymer), Aculyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/ Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® P.U.R. (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ 48 (Eastman), Styleze® CC-10 (ISP; VP/DMAPA Acrylates Copolymer), Styleze® 2000 (ISP; VP/Acrylates/Lauryl Methacrylate Copolymer), DynamX (National Starch; Polyurethane-14 AMP-Acrylates Copolymer), Resyn XP (National Starch; Acrylates/Octylacrylamide Copolymer), Fixomer A-30 (Ondeo Nalco; Polymethacrylsäure (und) Acrylamidomethylpropansulfonsäure), Fixate G-100 (Noveon; AMP-Acrylates/Allyl Methacrylate Copolymer).



Geeignete zusätzliche Polymere sind auch die in der US 3,405,084 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl- Cycloalkyl- und Aryl(meth)acrylaten und Acrylsäure. Geeignete zusätzliche Polymere sind weiterhin die in der EP-A-0 257 444 und EP-A-0 480 280 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure. Geeignete zusätzliche Polymere sind weiterhin die in der DE-A-42 23 066 beschriebenen Copolymere, die wenigstens einen (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylsäure sowie N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam einpolymerisiert enthalten. Auf die Offenbarung dieser Dokumente wird hier Bezug genommen.

Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere sind weiterhin Carbonsäuregruppen-haltige Polyurethane.

Die EP-A-636361 offenbart geeignete Blockcopolymere mit Polysiloxanblöcken und Polyurethan-/Polyharnstoffblöcken, die Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen. Geeignete siliconhaltige Polyurethane sind auch in der WO 97/25021 und der EP-A-751 162 beschrieben. Geeignete Polyurethane sind auch in der DE-A-42 25 045 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Diese Polyurethane sind prinzipiell aufgebaut aus

- i) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- ii) mindestens einem Carbonsäuregruppen enthaltenden Diol oder einem Salz davon und
- iii) mindestens einem Polyisocyanat.

Bei der Komponente i) handelt es sich z. B. um Diole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 280. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein.

Brauchbare Diole i) sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon. Bevorzugt werden Neopentylglykol und/oder Cyclohexandimethylol eingesetzt. Geeignete Aminoalkohole i) sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc. Geeignete Diamine i) sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan sowie a,w-Diaminopolyether, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

Bei der Komponente i) kann es sich auch um ein Polymerisat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000, bevorzugt etwa 400 bis 4000, insbesondere 500 bis 3000. Brauchbare Polymerisate i) sind z. B. Polyesterdiole, Polyetherole und Mischungen davon. Polyetherole sind vorzugsweise Polyalkylenglykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane etc., Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Geeignete Polytetrahydrofurane i) können durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure oder Fluoroschwefelsäure, hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Brauchbare Polyesterdiole i) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5000, bevorzugt 500 bis 3000, insbesondere 600 bis 2000, auf. Als Polyesterdiole i) kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan, etc.

Geeignete Verbindungen ii), die zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine Carbonsäuregruppe pro Molekül aufweisen, sind z. B. Dimethylolpropansäure und Mischungen, die Dimethylolpropansäure enthalten.

Bei der Komponente iii) handelt es sich um übliche aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate, wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, o- und m-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon, insbesondere Isophorondiisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.

Geeignete zusätzliche Polymere sind weiterhin kationische Polymere. Dazu zählen z. B. Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z. B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidocopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan. Geeignete kationische (quaternisierte) Polymere sind auch Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallyl-



ammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen) und kationische Polymere auf pflanzlicher Basis, z. B. Guarpolymere, wie die Jaguar®-Marken der Fa. Rhodia.

5

Geeignete zusätzliche Polymere sind auch amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen

10

Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw.

-Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung

15

Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®).

20

Als zusätzliche Polymere geeignete neutrale Polymere sind z. B. Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und andere Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu zählt beispielsweise Luviflex® Swing (teilverseiftes Copolymerisat von Polyvinylacetat und Polyethylenglykol, Fa. BASF).

25

Geeignete Polymere sind auch nichtionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z. B. Luviskol® Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z. B. Luviskol® VA 37 (BASF); Polyamide, z. B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z. B. in der DE-A-43 33 238 beschrieben sind.

30

Geeignete Polymere sind auch nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z. B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

35

Die Formulierungsgrundlage erfindungsgemäßer pharmazeutischer Mittel enthält bevorzugt pharmazeutisch akzeptable Hilfsstoffe. Pharmazeutisch akzeptabel sind die im Bereich der Pharmazie, der Lebensmitteltechnologie und angrenzenden Gebieten bekanntermaßen verwendbaren Hilfsstoffe, insbesondere die in einschlägigen Arzneibüchern (z. B. DAB Ph. Eur. BP NF) gelisteten sowie andere Hilfsstoffe, deren Eigenschaften einer physiologischen Anwendung nicht entgegenstehen.

40

Geeignete Hilfsstoffe können sein: Gleitmittel, Netzmittel, emulgierende und suspendierende Mittel, konservierende Mittel, Antioxidantien, Antireizstoffe, Chelatbildner,

Emulsionsstabilisatoren, Filmbildner, Gelbildner, Geruchsmaskierungsmittel, Harze, Hydrokolloide, Lösemittel, Lösungsvermittler, Neutralisierungsmittel, Permeationsbeschleuniger, Pigmente, quaternäre Ammoniumverbindungen, Rückfettungs- und Überfettungsmittel, Salben-, Creme- oder Öl-Grundstoffe, Siliconderivate, Stabilisatoren, Sterilantien, Treibmittel, Trocknungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel, Wachse, Weichmacher, Weißöle. Eine diesbezügliche Ausgestaltung beruht auf fachmännischem Wissen, wie sie beispielsweise in Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996, dargestellt sind.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen dermatologischen Mittel können die Wirkstoffe mit einem geeigneten Hilfsstoff (Exzipient) vermischt oder verdünnt werden. Exzipienten können feste, halb feste oder flüssige Materialien sein, die als Vehikel, Träger oder Medium für den Wirkstoff dienen können. Die Zumischung weiterer Hilfsstoffe erfolgt gewünschtenfalls in der dem Fachmann bekannten Weise. Weiterhin sind die Polymere und Polyelektrolytkomplexe geeignet als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen. Sie können auch in Cremes und als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

15

20

Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Hautreinigungsmittel.

25

Bevorzugte Hautreinigungsmittel sind Seifen von flüssiger bis gelförmiger Konsistenz, wie Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, pasteuse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, wie Waschlotionen, Duschbäder und -gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate, Rasierschäume, -lotionen und -cremes.

30

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um kosmetische Mittel zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemittel oder Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.

35

Geeignete hautkosmetische Mittel sind z. B. Gesichtswässer, Gesichtsmasken, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen. Mittel für die Verwendung in der dekorativen Kosmetik umfassen beispielsweise Abdeckstifte, Theaterfarben, Mascara und Lidschatten, Lippenstifte, Kajalstifte, Eyelinern, Rouges, Puder und Augenbrauenstifte.

40

Außerdem können die erfindungsgemäßen Copolymere verwendet werden in Nose Strips zur Porenreinigung; in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.

Bei den erfindungsgemäßen Hautpflegemitteln handelt es sich insbesondere um W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscresmes, Anti-faltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflege-lotionen und Feuchthalte-lotionen.

5

Hautkosmetische und dermatologische Mittel auf Basis der zuvor beschriebenen Copolymere zeigen vorteilhafte Wirkungen. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken.

10

Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

15

Hautkosmetische und dermatologische Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein Copolymere in einem Anteil von etwa 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

20

Besonders Lichtschutzmittel auf Basis der erfindungsgemäßen Copolymere besitzen die Eigenschaft, die Verweilzeit der UV-absorbierenden Inhaltsstoffe im Vergleich zu gängigen Hilfsmitteln wie Polyvinylpyrrolidon zu erhöhen.

25

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z. B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch, Spray (Pumpspray oder treibmittelhaltiger Spray) oder Lotion appliziert werden.

30

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Copolymere und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten. Dazu zählen vorzugsweise Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silicone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

35

Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und synthetischen Öle, wie z. B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z. B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z. B. Triglyceride von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-

40

Fettsäuren, Wachsester, wie z. B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und acetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.

Man kann die erfindungsgemäßen Copolymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

5 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften wie z. B. Verbesserung des Anfassgefühls, des Spreitverhaltens, der Wasserresistenz und/oder der Bindung von Wirk- und Hilfsstoffen, wie Pigmenten, können die hautkosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Siliconverbindungen enthalten. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Siliconharze.

10 Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

15 Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Mittel in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen, usw.

20 Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden. Die Emulsionen enthalten neben wenigstens einem erfindungsgemäßen Copolymer in der Regel übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch  
25 Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

30 Eine geeignete Emulsion, z. B. für eine Hautcreme etc., enthält im Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist. Zur Bereitstellung der wässrigen Phase kann ein erfindungsgemäßes Copolymer eingesetzt werden.

35 Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, sind: Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250 °C und deren Destillationsendpunkt bei 410 °C liegt, wie z. B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren,  
40 wie Alkylmyristate, z. B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.



Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

- 5 Neben den erfindungsgemäßen Copolymeren können auch Wachse verwendet werden, wie z. B. Carnaubawachs, Candillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

- 10 Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Emulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise verdickt vorliegt. Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

- 15 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat.

- 20 Solche Formulierungen enthalten wenigstens ein erfindungsgemäßes Copolymer sowie üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder nicht-ionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind im Allgemeinen ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren, Konservierungsstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbildnern, Hautkonditioniermitteln und Feuchthaltemitteln.

Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

- 30 In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

- 35 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und
- 40 Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

## 33

Dazu zählen z. B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

5

Geeignete amphotere Tenside sind z. B. Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

10

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

15

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminooxide, Mono- oder Dialkylalkanamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside oder Sorbitanetherester geeignet.

20

Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

25

Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z. B. Kochsalz, PEG-55, Propyleneglykol-Oleat, PEG-120-Methylglucosediololeat und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Haarbehandlungsmittel.

30

Erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein erfindungsgemäßes Copolymer in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

35

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form eines Schaumfestigers, Haarmousses, Haargels, Shampoos, Haarsprays, Haarschaums, Spitzenfluids, Egalisierungsmittels für Dauerwellen, Haarfarbe- und -bleichmittels oder "Hot-Oil-Treatments" vor. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion

40

oder Wachs appliziert werden. Haarsprays umfassen dabei sowohl Aerosolsprays als auch Pumpsprays ohne Treibgas. Haarschäume umfassen sowohl Aerosolschäume wie auch Pumpschäume ohne Treibgas. Haarsprays und Haarschäume umfassen vorzugsweise überwiegend oder ausschließlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Komponenten. Sind die in den erfindungsgemäßen Haarsprays und Haarschäumen

eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte dieser Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Treibgases,
- d) 0 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators,
- e) 0 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Verdickers, sowie
- f) bis zu 25 Gew.-% weitere Bestandteile.

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z. B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d. h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z. B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyaryalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Spray-Zubereitungen

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Treibmittels,
- d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittels,
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators,
- e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile.

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z. B. Laureth-4; Cetethe, z. B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetylether; Cetearethe, z. B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoilsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und



Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

5 Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 80 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, eines Gelbildners,
- 10 d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

15 Der Einsatz von Gelbildnern kann jedoch von Vorteil sein, um spezielle rheologische oder andere anwendungstechnische Eigenschaften der Gele einzustellen. Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z. B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z. B. Xanthangummi, Capryl/Caprin-Triglycerid, Natriumacrylat-Copolymere, Polyquaternium-32 (und) Paraffinum Liquidum (INCI), Natriumacrylat-Copolymere (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyltrimoniumchlorid/Acrylamid-Copolymere, Steareth-10 Allylether Acrylat-Copolymere, Polyquaternium-37 (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (und) Propylenglycoldicapratdicaprylat (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

25 Die erfindungsgemäßen Copolymere können in kosmetischen Zubereitungen als Konditioniermittel eingesetzt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Copolymere, wie zuvor definiert, können bevorzugt in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers, wie zuvor definiert,
- b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser,
- c) 5 bis 50 Gew.-% Tenside,
- 35 c) 0 bis 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels,
- d) 0 bis 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile.

40 In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalka-

## 37

limetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

5

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

10

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

15

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

20

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylphenol beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminooxide, Mono- oder Dialkylalkanamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

25

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

30

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditionierungsmittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Copolymeren eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die zuvor genannten kationischen Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ-11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane,

35

40

Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Copolymers, wie zuvor definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

#### 10 Beispiele

Allgemeine Herstellungsvorschrift: Lösungspolymerisation in Ethanol/Wasser (2:1)

#### Beispiel 15:

600 g einer 30 %igen Polymerlösung (TBA/ MAM/ NtBAM/ MAS = 63: 10: 10: 17 )

Zulauf 1: Monomergemisch aus :

113,4 g	tert.-Butylacrylat
120 g	Methacrylsäureamid (15 %ig)
18 g	N-tert.-Butylacrylamid
30,6 g	Acrylsäure
147 g	Ethanol

25

Zulauf 2: Initiatorlösung aus:

0,5 g Wako ® 50 [2,2'-Azobis(2-amindinopropan)dihydrochlorid]  
21 g Wasser

30

Zulauf 3: Initiatorlösung aus:

0,9 g tert.-Butylperpivalat 75 %ig  
42 g Ethanol

35

Zulauf 4: Neutralisationsmittel:

34 g 2-Amino-2-methyl-propanol (AMP)  
97 g Ethanol/ Wasser

40

In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler, Innenthermometer und vier separaten Zulaufvorrichtungen wurden 21 g von Zulauf 1, 1 g von Zulauf 2, 108 g Ethanol/Wasser (3,5 : 1) vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf ca. 65 °C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer leichten Viskositätserhöhung, wurde bei 67 °C

## 39

der Rest von Zulauf 1 innerhalb von drei Stunden und der Rest von Zulauf 2 innerhalb von vier Stunden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde noch ca. zwei Stunden bei 70 °C nachgerührt und anschließend der Zulauf 3 innerhalb von 30 Minuten bei 70 °C zudosiert. Nach der Zugabe wurde noch ca. zwei Stunden bei einer Temperatur von 80 °C nachpolymerisiert. Anschließend wurde zur Neutralisation der Zulauf 4 innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Man erhielt eine ca. 30 %ige wässrig/ethanolische Lösung.

Analog wurden die Polymere Nr. 1 - 39 hergestellt.

10 Tabelle 1

Bsp.-Nr.	TBA	TMBA	MAM	NtBAM	ACMO	VP	DMAA	AS	MAS	NtBAEA	VI	DMAp-MAM	Amin/N.G. [%]
1	80	--	10	--	--	--	--	10	--	--	--	--	AMP/95
2	75	--	15	--	--	--	--	10	--	--	--	--	AMP/95
3	75	--	10	--	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/90
4	73	--	10	--	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/90
5	70	--	10	--	--	--	--	15	5	--	--	--	AMP/85
6	70	--	10	--	--	--	--	20	--	--	--	--	AMP/85
7	70	--	10	--	--	--	--	12	8	--	--	--	AMP/85
8	70	--	10	--	--	--	--	10	10	--	--	--	AMP/90
9	70	--	10	--	--	--	--	8	12	--	--	--	AMP/95
10	65	--	15	--	--	--	--	10	10	--	--	--	AMP/85
11	65	--	--	15	--	--	--	10	10	--	--	--	AMP/85
12	65	--	--	--	15	--	--	10	10	--	--	--	AMP/85
13	60	--	--	20	--	--	--	8	12	--	--	--	AMP/95
14	60	--	10	--	--	--	--	8	22	--	--	--	AMP/80
15	63	--	10	10	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/90
16	60	--	15	10	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
17	60	--	10	15	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
18	55	--	10	20	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
19	55	--	10	15	--	--	--	20	--	--	--	--	AMP/85
20	50	--	13	20	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/90
21	50	--	15	--	--	20	--	15	--	--	--	--	AMP/80
22	50	--	--	15	--	20	--	15	--	--	--	--	AMP/80
23	63	10	10	--	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/95



## 40

Bsp.- Nr.	TBA	TMBA	MAM	NtBAM	ACMO	VP	DMAA	AS	MAS	NtBAEA	VI	DMAP -MAM	Amin/ N.G. [%]
24	63	10	--	10	--	--	--	17	--	--	--	--	AMP/95
25	40	20	--	25	--	--	--	15	--	--	--	--	AMP/95
26	55	--	20	--	--	--	--	15	10	--	--	--	AMP/85
27	55	--	--	20	--	--	--	15	10	--	--	--	AMP/85
28	55	--	--	--	20	--	--	15	10	--	--	--	AMP/85
29	55	--	--	--	--	--	20	15	10	--	--	--	AMP/85
30	70	--	5	--	--	--	--	20	--	5	--	--	AMP/85
31	65	--	10	--	--	--	--	20	--	5	--	--	AMP/85
32	65	--	15	--	--	--	--	15	--	--	5	--	AMP/85
33	65	--	15	--	--	--	--	17	--	--	--	3	AMP/85
34	60	--	10	--	--	--	--	10	12	8	--	--	AMP/95
35	60	--	10	--	--	--	--	25	--	--	5	--	AMP/90
36	60	--	--	12	--	--	--	22	--	6	--	--	AMP/90
37	55	--	--	20	--	--	--	8	12	5	--	--	AMP/95
38	30	30	--	12	--	--	--	22	--	--	--	6	AMP/95
39	40	--	10	--	--	25	--	15	--	10	--	--	AMP/85

TBA: tert.-Butylacrylat

TBMA: tert.-Butylmethacrylat

MAM: Methacrylamid

5 NtBAM: N-tert.-Butylacrylamid

ACMO: Acryloylmorpholin

VP: Vinylpyrrolidon

DMAA: N,N-Dimethylacrylamid

AS: Acrylsäure

10 MAS: Methacrylsäure

NtBAEA: N-tert.-Butylaminoethylacrylat

VI: Vinylimidazol

DMAPMAM: Dimethylaminopropylmethacrylamid

AMP: 2-Amino-2-methylpropanol

15 N.G.: Neutralisationsgrad

Anwendungstechnische Beispiele:

I) Verwendung in der Haarkosmetik:

M/44296

## 1) VOC 80 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 1 - 39)

5	Polymer 1-39 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )	10,0
	Wasser	14,6
	Dimethylether	40,0
	Ethanol	35,4
	Weitere Zusatzstoffe:	
10	Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer ...	

## 2) VOC 80 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 40 - 78)

15	Polymer 1-39 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )	6,6	
	Luvimer ® 100P	1,0	(TBA/EA/MAS-Terpolymer, Fa. BASF)
	Wasser	15,5	
	Dimethylether	40,0	
	Ethanol	37,0	
20	Weitere Zusatzstoffe:		
	Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer ...		

## 3) VOC 55 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 79 - 117)

25	Polymer 1-39 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )	10,0
	Wasser	39,6
	Dimethylether	40,0
	Ethanol	10,4
	Weitere Zusatzstoffe:	
30	Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer...	

## 4) VOC 55 Aerosol-Haarspray (Beispiele Nr. 118 - 156)

35	Polymer 1-39 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung )	10,0	
	Luviset ® PUR (30 %ige Lösung )	5,0	(Polyurethan, Fa. BASF)
	Wasser	35,1	
	Dimethylether	40,0	
	Ethanol	9,9	
	Weitere Zusatzstoffe:		
40	Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer...		

## 5) VOC 55 Pumpspray (Beispiele Nr. 157 - 195)

Polymer 1-39 (30 %ige wässrig-ethanol. Lösung ) 13,5

M/44296

42

Wasser 37,8  
 Ethanol 48,7  
 Weitere Zusatzstoffe:  
 Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer...

5

6) Schaumfestiger (Beispiele Nr. 196 - 214)

Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28-39 10,0  
 (30 %ige Lösung)

10

Cremophor® A 25 0,2 (Cetareth 25, Fa. BASF)  
 Comperlan® KD 0,1 (Coamide DEA, Fa. Henkel)  
 Wasser 79,7  
 Dimethylether 10,0  
 Weitere Zusatzstoffe: Parfüm, Konservierungsmittel...

15

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren lösen. Abfüllen und Treibgas zusetzen.

7) Schaumfestiger (Beispiele Nr. 215.- 233)

Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28-39 10,0

20

(30 %ige Lösung)

Luviflex® Soft (10 %ig wässrige Lösung, pH=7) 15,0 (Acrylat-Copolymer,  
 Fa. BASF)

Cremophor® A 25 0,2 (Cetareth 25, Fa. BASF)  
 Comperlan® KD 0,1 (Coamide DEA Fa. Henkel)

25

Wasser 64,7  
 Dimethylether 10,0

Weitere Zusatzstoffe: Parfüm, Konservierungsmittel...

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren lösen. Abfüllen und Treibgas zusetzen.

30

8) Haargel (Beispiele Nr. 234 - 252)

[ % ]

Phase 1:

35 Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28-39 10,0  
 (30 %ige Lösung)

dest. Wasser 39,0

Aminomethylpropanol (38 %ige Lösung) 1,0

40 Weitere Zusatzstoffe: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm...

Phase 2 :

Acrylsäure/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere 50,0  
 (Aculyn® 28 von der Firma Rohm und Haas,

M/44296

## 43

1 %ige wässrige Suspension )

Herstellung : Die Komponenten der Phase 1 und 2 werden getrennt eingewogen und  
homogenisiert. Phase 2 wird langsam in Phase 1 eingerührt. Es bildet  
sich ein klares, viskoses Gel.

9) Haargel (Beispiele Nr. 253 - 271)

[ % ]

10	Phase 1:	
	Polymer Nr. 6, 10, 12, 14, 21, 22, 26, 28-39	10,0
	(30 %ige Lösung)	
	dest. Wasser	40,0

15 Weitere Zusatzstoffe: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm...

	Phase 2 :	
	Hydroxyethylcellulose	50,0
	(Natrosol ® HR 250, Fa. Hercules	
20	5 %ige wässrige Lösung)	

Herstellung : Die Komponenten der Phase 1 und 2 werden getrennt eingewogen und  
homogenisiert. Phase 1 wird langsam in Phase 2 eingerührt. Es bildet  
sich ein klares, gießbares Gel.

II) Verwendung in der Hautkosmetik:

10) Standard O/W-Creme (Beispiele Nr. 272 - 282)

30	Ölphase :	%	CTFA Name
	Cremophor A6	3,5	Ceteareth-6 (and) Stearyl Alcohol
	Cremophor A25	3,5	Ceteareth-25
35	Glycerinmonostearat s.e.	2,5	Glyceryl Stearate
	Paraffinöl	7,5	Paraffin Oil
	Cetylalkohol	2,5	Cetyl Alcohol
	Luvitol EHO	3,2	Cetearyl Octanoate
	Vitamin-E-acetate	1,0	Tocopheryl Acetate
40	Nip-Nip	0,1	Methyl- und Propyl-4- hydroxybenzoate (7:3)



44

Wasser-Phase:

		%	CTFA Name
5	Polymer Nr. 21, 30-39	3,0	
	(20 %ige wässrige Lösung)		
	Wasser	74,6	
	1,2-Propylenglykol	1,5	Propylene Glycol
	Germall II	0,1	Imidazolidinyl-Urea
10	Herstellung :	Die Komponenten werden eingewogen und die Öl-Phase und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca. 80 °C unter Rühren homogenisieren. Die Wasser-Phase wird langsam in die Öl-Phase eingerührt und die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.	

15

183/sg

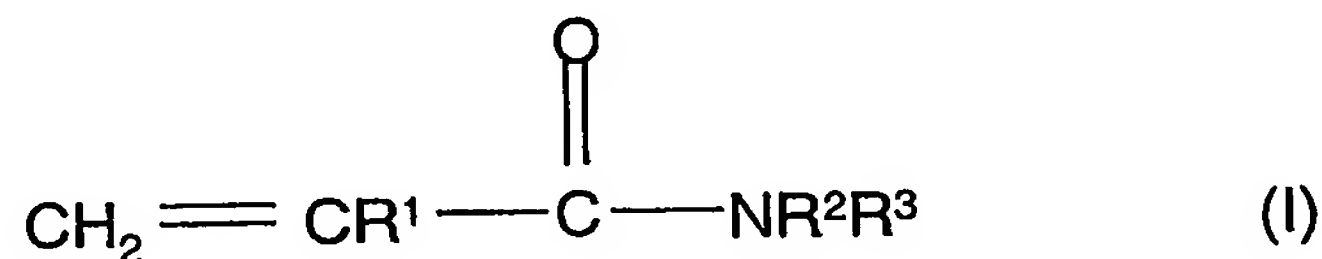
## Patentansprüche

1. Copolymer, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Monomergemischs, enthaltend

5

- a) tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,  
b) wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I

10



worin

15

$\text{R}^1$  für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl steht,

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl stehen oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch für einen 4- bis 7-gliedrigen Heterocyclus stehen können,

20

mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  höchstens 4 beträgt, und

- c) Acrylsäure.

25

2. Copolymer nach Anspruch 1, wobei die Komponente a) tert.-Butylacrylat umfasst oder daraus besteht.

3. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) ausgewählt ist unter Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)acrylamid, N-(sek.-Butyl)acrylamid, N-(tert.-Butyl)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Acryloylmorpholin, N-Acryloylpiperazin, N-(Meth)acryloylpyrrolidin und Mischungen davon.

35

4. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid umfasst oder aus Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid besteht.

40

## 2

5. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich als Komponente d) Methacrylsäure einpolymerisiert enthält.
- 5 6. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich als Komponente e) wenigstens eine Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und wenigstens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe pro Molekül, einpolymerisiert enthält.
- 10 7. Copolymer nach Anspruch 6, wobei die Komponente e) ausgewählt ist unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff mono- oder dialkyliert sein können, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N,N-Diallylamin, N,N-Diallyl-N-alkylaminen und deren Derivaten, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, vinyl- und allylsubstituierten heteroaromatischen Verbindungen und Mischungen davon.
- 15 8. Copolymer nach Anspruch 7, wobei die Komponente e) wenigstens eine Verbindung umfasst, die ausgewählt ist unter N-(tert.-Butylamino)ethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl](meth)acrylamid, Vinylimidazol und Mischungen davon.
- 20 9. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich wenigstens ein weiteres Monomer f) einpolymerisiert enthält, das ausgewählt ist unter von Komponente a) verschiedenen Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkanolen und  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkandiolen, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_2$ - $C_{30}$ -Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N-Vinyllactamen, N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, von Komponente b) verschiedenen primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden,  $C_1$ - $C_8$ -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon.
- 30 10. Copolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das
- 35 - 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung a),
- 40

## 3

- 5
- 3 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung b),
  - 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, Acrylsäure c),
  - 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, Methacrylsäure d),
- 10
- 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung e),
  - 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung f),
- 15
- 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, wenigstens eines Vernetzers g),

einpolymerisiert enthält.

20

11. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

25

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure

besteht.

30

12. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

35

- tert.-Butylacrylat,
- Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butyl)acrylamid,
- Acrylsäure und
- Methacrylsäure

besteht.

40

13. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

- tert.-Butylacrylat,
- N-Acryloylmorpholin oder N,N-Dimethylacrylamid und



- Acrylsäure

besteht.

- 5 14. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

- 10
- tert.-Butylacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid),
  - N-Vinylpyrrolidon und
  - Acrylsäure

besteht.

- 15 15. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

- 20
- tert.-Butylacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid),
  - N-Vinylpyrrolidon;
  - Acrylsäure und
  - Methacrylsäure

besteht.

- 25 16. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

- 30
- tert.-Butylacrylat,
  - tert.-Butylmethacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid), und
  - Acrylsäure

besteht.

- 35 17. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

- 40
- tert.-Butylacrylat,
  - tert.-Butylmethacrylat,
  - Methacrylsäureamid und/oder N-(tert.-Butylacrylamid),
  - Acrylsäure und
  - Methacrylsäure

besteht.

18. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

5

- tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid,
- Acrylsäure und
- N-(tert.-Butyl)aminoethylacrylat oder N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

10

besteht.

19. Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das aus Wiederholungseinheiten von

15

- tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,
- Methacrylsäureamid,
- Acrylsäure,
- Methacrylsäure und
- N-(tert.-Butyl)aminoethylacrylat oder N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid oder N-Vinylimidazol

20

besteht.

25

20. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend

A) wenigstens ein Copolymer, wie in einem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, und

30

B) wenigstens einen kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Träger.

21. Mittel nach Anspruch 20, wobei die Komponente B) ausgewählt ist unter

35

- i) Wasser,
- ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, insbesondere Ethanol,
- iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
- iv) von iii) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
- v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
- vi) Fettsäuren,
- vii) Fettalkoholen,
- viii) Treibgasen

40

und Mischungen davon.

- 5 22. Mittel nach einem der Ansprüche 20 oder 21, enthaltend wenigstens einen von den Komponenten A) und B) verschiedenen Zusatzstoff, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweisshydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.
- 10
- 15 23. Mittel nach einem der Ansprüche 20 bis 22 in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Mousse, Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste.
- 20 24. Verwendung eines Copolymers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, in Hautreinigungsmitteln, Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemitteln, Zubereitungen für die dekorative Kosmetik und Haarbehandlungsmitteln.
- 25 25. Verwendung nach Anspruch 24 in Haarbehandlungsmitteln als Festiger und/oder als Conditioner.
26. Verwendung nach Anspruch 25, wobei das Mittel in Form eines Haargels, Shampoos, Schaumfestigers, Haarwassers, Haarsprays oder Haarschaums vorliegt.
- 30 27. Verwendung eines Copolymers, wie in einem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.

35

183/sg

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere, die tert.-Butyl(meth)acrylat, wenigstens eine  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte amidgruppenhaltige Verbindung und Acrylsäure einpolymerisiert enthalten, kosmetische und pharmazeutische Mittel, die wenigstens ein solches Copolymer enthalten sowie die Verwendung dieser Copolymere.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**